## JAP20 Rec'd PCT/PTO 05 APR 2006

## 明細書

1

光輝焼鈍炉の制御方法

技術分野

- [0001] 本発明は、光輝焼鈍炉に於けるホワイトパウダーの生成を抑制する方法に関する。 背景技術
- [0002] 一般に光輝焼鈍炉では、ステンレス鋼帯等の熱処理鋼帯の表面を酸化させない炉 内雰囲気の中で熱処理すると、いわゆるホワイトパウダーと称される灰白色の粉体が 炉内に生成することが知られている。
- [0003] このホワイトパウダーは特に、光輝焼鈍炉の冷却帯や炉内雰囲気の冷却用クーラなどに大量に蓄積されやすく、当該ホワイトパウダーの熱伝導性の悪さも相俟って、光輝焼鈍炉を長期間連続して稼働し続けると、冷却用クーラなどに付着・堆積したホワイトパウダーはクーラの冷却性能を低下させてしまう。その対策として、冷却水量を大幅に増加させるようにしているが、ポンプ容量にも限界があり、好ましい解決方法とは言えなかった。
- [0004] また、ホワイトパウダーはその硬度が熱処理鋼帯よりも高いため、スキンパスロールの表面に付着してしまったような場合には、熱処理鋼帯に圧力疵が付いてしまって、 製品に品質欠陥を生じさせるなどの問題も起こっていた。
- [0005] このように、ホワイトパウダーは、光輝焼鈍炉の冷却機能を阻害したり、製品品質を 劣化させるという事態を引き起こすおそれがあることから、光輝焼鈍炉の設備自体に は何の不都合もないにもかかわらず、ホワイトパウダーを除去するためだけの目的で 、定期的に光輝焼鈍炉を降温、開放して清掃などのメンテナンス作業を実施しなけ ればならなかった。
- [0006] そしてこのメンテナンス作業にあっても、スキンパスロールの取り付け・取り外しや、その表面の研磨など、煩雑な作業が必要であった。これに加えて、光輝焼鈍炉内には、操業中は水素ガスや窒素ガスからなる還元性の雰囲気ガスが充填されているが、メンテナンス作業で一旦開放すると、炉内が酸化され、再度雰囲気ガスを充填する時には、徐々に酸素原子がしみ出て来る為、残留酸素濃度を設定値に合わせる調

整作業も煩雑であった。そしてこのメンテナンス作業には、相当の期間を要し、その間は操業を停止しなければならないため、光輝焼鈍炉の生産能力に多大な悪影響を及ぼす結果となっていた。

[0007] 以上のように、従来の光輝焼鈍炉にあっては、ホワイトパウダーの発生に起因して、その冷却能力を維持することが難しく、またそのために清掃等のメンテナンス作業を定期的に実施することが要求されて、これらにより生産効率が低く、さらに製品の品質維持にも悪影響があるため、ホワイトパウダーの生成量を削減できる方策の案出が望まれている。

特許文献1:特開平10-72624号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明者は、実際の炉設備(以下、実機という)から回収された過去から現在に至るホワイトパウダーの成分を分析した結果、その主成分としてホウ素酸化物の混合物が多量に含まれているとの知見を得、このホウ素酸化物の生成プロセスについて鋭意研究を行った結果、ホウ素酸化物の生成が熱処理鋼帯中に含まれるホウ素及び光輝焼鈍炉内の残留酸素や水分と関係しているとの結論に達して、本発明を完成するに至ったものである。そして、このホウ素酸化物の生成を抑制することができれば、結果的にホワイトパウダーに起因する上記事態を根本的に解決できることになる。
- [0009] 本発明は上記従来の課題に鑑みて創案されたものであって、光輝焼鈍炉に於ける ホワイトパウダーの生成を抑制する光輝焼鈍炉の制御方法を提供することを目的とす る。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明にかかる光輝焼鈍炉の制御方法は、ホウ素酸化物が生成される光輝焼鈍炉の炉内雰囲気の水蒸気分圧を1×10<sup>-5</sup>よりも小さくすることを特徴とする。具体的には、炉内雰囲気の露点を下げることにより、水蒸気分圧を1×10<sup>-5</sup>よりも小さくすることが好ましい。
- [0011] そして、前記光輝焼鈍炉内に炭化水素を含むガスを導入することにより、炉内雰囲気の露点を下げて水蒸気分圧を1×10<sup>-5</sup>よりも小さくするようにしたことを特徴とする。

[0012] あるいは、前記光輝焼鈍炉の炉内雰囲気に対し炭素を含む化合物を添加することにより、当該炉内雰囲気の露点を下げて水蒸気分圧を1×10<sup>5</sup>よりも小さくするようにしたことを特徴とする。

## 発明の効果

[0013] 本発明にかかる光輝焼鈍炉の制御方法にあっては、ホワイトパウダーの原因物質であるホウ素酸化物の生成を抑制することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下に、本発明にかかる光輝焼鈍炉の制御方法の好適な実施形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。本発明の光輝焼鈍炉の制御方法は、ステンレス鋼などを表面酸化させない炉内雰囲気中で熱処理する光輝焼鈍炉内で大量に発生し、当該炉内に付着・堆積するホワイトパウダーの発生原因を突き止めることができたことにより、その生成を効果的に抑制し得るものである。
- [0015] 実機から回収した過去から現在に至るホワイトパウダーの成分を分析したところ、その主成分としてホウ素酸化物の混合物が多量に含まれていることが判明した。ホウ素酸化物を生成するホウ素の発生源を追求したところ、熱処理鋼帯自体のホウ素含有量が、光輝焼鈍炉内での熱処理の前後で変化していること、すなわち熱処理後に減少しているという知見が得られた。
- [0016] そこで、鋼板からのホウ素の拡散・離脱の動向を探るために、水素雰囲気下1000 ℃で加熱するテストを行ったところ、水素ボンベによる雰囲気の時にはホウ素の拡散・ 離脱が認められなかった。一般的な光輝焼鈍炉の炉内加熱帯雰囲気の露点が-30 ℃から-40℃であるのに対し、水素ボンベ中の水素を使用すると露点は-60℃以下 となり、実機よりもかなり低温であった。
- [0017] このテスト結果から理解されることは、(1)露点が低かったために水蒸気分圧が低かったこと、(2)ホウ素を酸化させる酸素源がなかったことであり、このために残留水分や酸素が熱処理鋼帯中のホウ素と酸化反応せず、よってホウ素の拡散・離脱がなかったということである。
- [0018] そして本発明者は、実機ではこれらの条件が満たされておらず、すなわち通常の光 輝焼鈍炉の炉内雰囲気の露点が高いことから、炉内に残留水分や酸素が存在する

ため、これらが熱処理鋼帯中のホウ素と酸化反応し、その結果としてホウ素酸化物が 生成され、ホワイトパウダーの原因物質になっていることを突き止めた。

- [0019] そして本発明者はこれらの事実から、炉内雰囲気の露点を下げればよい、すなわち炉内雰囲気の水蒸気分圧を下げればよいことを見出して、本発明を完成するに至ったものである。
- [0020] 露点を下げるだけで本発明は有効であるが、その中でも特に2つの方法が有効であることを見出した。すなわち(1)炭化水素を含むガスを炉内に導入する方法、(2)炭素を含む化合物を炉内雰囲気に添加する方法である。
- [0021] 炭化水素を含むガスは気体であるため、容易に炉内雰囲気に対して添加することが可能であり、形式を問わず、あらゆる光輝焼鈍炉に対して適用することができる。炭素を含む化合物として固体炭素などのソリッドを用いる場合には、光輝焼鈍炉の点検やメンテナンス時に、その加熱帯側に単に設置すればよく、簡単に本発明方法を実施することができる。
- [0022] 図1は、ホワイトパウダーの主成分であるホウ素酸化物のGibbsの標準生成自由エネルギー ΔG<sup>0</sup>を示したエリンガム図、図2は、下記実施例1に関するメタン、一酸化炭素、水蒸気の各分圧の1400Kでの関係を示す対数グラフである。 実施例 1
- [0023] 炭化水素を含むガスを炉内雰囲気に添加する方法について説明する。炭化水素は光輝焼鈍炉内に存在する微量の水 $H_2$ Oや酸素 $O_2$ と、次のような反応を起こすと考えられる。メタン $CH_4$ を例にとって説明すると、分解された $CH_4$ は、炭素Cとなり、酸化・還元反応により、 $H_3$ Oを一酸化炭素COと水素 $H_4$ に変化させる。

[0024] [数1]

$$C H_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C O + 2 H_2 \quad K_1 = \frac{[C O][H_2]^2}{[C H_4][O_2]^{1/2}} = \frac{P (CO) \cdot P (H_2)^2}{P (CH_4) \cdot P (O_2)^{1/2}} \cdots (1)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2 O \quad K_2 = \frac{[H_2 O]}{[H_2][O_2]^{1/2}} = \frac{P (H_2 O)}{P (H_2) \cdot P (O_2)^{1/2}} \cdots (2)$$

$$C H_4 + H_2 O \rightarrow C O + 3 H_2 \quad \cdots (1) - (2)$$

ここで、 $K_1$ ,  $K_2$ は平衡定数である。また、光輝焼鈍炉の炉内雰囲気はほぼ $H_2$ 100

%であるため、その分圧 $P(H_2)$ は限りなく1に近い。純 $H_2$ の炉内雰囲気以外での操業の場合  $(H_2:75\%,N_2:25\%等)$ であっても、窒素 $N_2$ は反応には関与せず、またその他の成分と比べても $H_2$ がその全量のほどんどを占めるので、誤差を考慮すれば、分圧 $P(H_2)$ は1と考えてよい(以下、同様である)。

[0025] 分圧P(H<sub>2</sub>)=1として、上記の式(1)および式(2)を変形すると、

[0026] [数2]

$$K_{1} = \frac{P(C0)}{P(CH_{4}) \cdot P(0_{2})^{1/2}} , K_{2} = \frac{P(H_{2}0)}{P(0_{2})^{1/2}}$$

より、

[0027] [数3]

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{P(C0)}{P(CH_4) \cdot P(H_20)} = const (一定温度において) …(3)$$

となる。

- [0028] 図1のエリンガム図で、ホウ素酸化物のGibbsの標準生成自由エネルギー $\Delta G^0$ より、一般的な光輝焼鈍炉内温度1120 $\mathbb C$ (図1中、実機最高材温参照)までにおいて、ホウ素酸化物は、露点と1対1の対応をする水蒸気分圧 $P(H_2O)$ として $P(H_2)/P(H_2O)$ がほぼ $1\times 10^5$ 以上であれば、その生成を効果的に抑制することができる。よって、式(3)より、任意なメタン分圧 $P(CH_2)$ に対し、図2に示すように水蒸気分圧 $P(H_2O)$ が $1\times 10^{-5}$ を下回るように一酸化炭素分圧P(CO)を下げることにより、ホウ素酸化物の生成を抑制することができる。
- [0029] 従って、光輝焼鈍炉内の炉内雰囲気に対し炭化水素を含むガスを添加して当該炉内雰囲気の露点を降下させることによって、ホワイトパウダーの原因物質の発生を根本的に抑制することが可能となる。

実施例2

[0030] 炭素を含む化合物を炉内に導入する方法について説明する。化合物の一例として 固体炭素(C(固体))を例にとって説明すると、炭酸バリウムBaCO。などの炭酸塩とと

もに、固体炭素を炉内に導入すると、固体浸炭法と同様な反応が生起される。 [0031] 「数4]

B a CO<sub>3</sub> 
$$\stackrel{\triangle}{\rightarrow}$$
 B a O + CO<sub>2</sub>
C (固体) + CO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2 CO
$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \cdots (4)$$

より、

[0032] [数5]

C (固体) 
$$+\frac{1}{2}$$
 O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  C O K<sub>3</sub> =  $\frac{P(C0)}{P(C_2)^{1/2}}$  ... (5)

式(5)および上記Kgより、

[0033] [数6]

$$\frac{K_3}{K_2} = \frac{P(C0)}{P(H_20)} = 2.65 \times 10^2 (1400 K において) …(6)$$

となる。

- 図1のエリンガム図で、ホウ素酸化物のGibbsの標準生成自由エネルギー $\Delta G^{0}$ より、 [0034] 一般的な光輝焼鈍炉内温度1120℃までにおいて、ホウ素酸化物は、露点と1対1の 対応をする水蒸気分圧 $P(H_2O)$ として $P(H_2)$ / $P(H_2O)$ がほぼ $1 \times 10^5$ 以上であれば、そ の生成を効果的に抑制することができる。よって、式(6)より、水蒸気分圧 $P(H_{_{_{0}}}O)$ が1 ×10<sup>-5</sup>を下回るように一酸化炭素分圧P(CO)を下げることにより、ホウ素酸化物の生 成を抑制することができる。
- [0035]従って、光輝焼鈍炉内に炭素を含む化合物を導入して当該炉内雰囲気の露点を 降下させることによって、ホワイトパウダーの原因物質の発生を根本的に抑制すること が可能となる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]ホワイトパウダーの主成分であるホウ素酸化物のGibbsの標準生成自由エネルギー Δ G<sup>0</sup>を示したエリンガム図である。

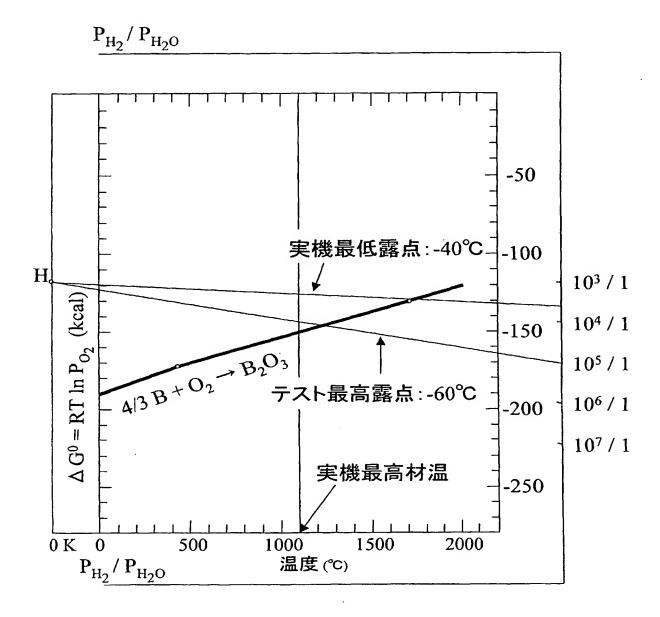
[図2]メタン、一酸化炭素、水蒸気の各分圧の1400Kでの関係を示す対数グラフ図である。

## 請求の範囲

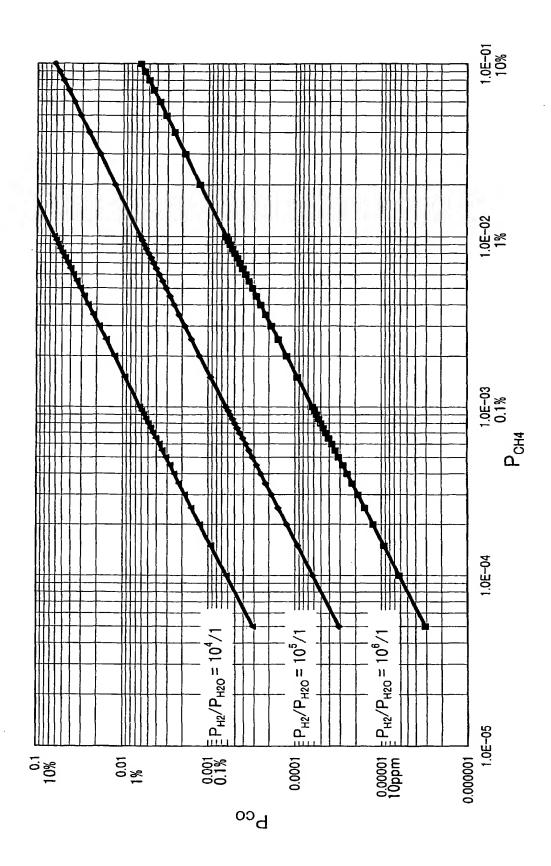
- [1] ホウ素酸化物が生成される光輝焼鈍炉の炉内雰囲気の水蒸気分圧を1×10<sup>-5</sup>よりも 小さくすることを特徴とする光輝焼鈍炉の制御方法。
- [2] 前記光輝焼鈍炉内に炭化水素を含むガスを導入することにより、炉内雰囲気の露点を下げて水蒸気分圧を1×10<sup>-5</sup>よりも小さくするようにしたことを特徴とする請求項1に記載の光輝焼鈍炉の制御方法。
- [3] 前記光輝焼鈍炉の炉内雰囲気に対し炭素を含む化合物を添加することにより、当該 炉内雰囲気の露点を下げて水蒸気分圧を1×10<sup>-5</sup>よりも小さくするようにしたことを特 徴とする請求項1に記載の光輝焼鈍炉の制御方法。

[図1]

WO 2005/038059



[図2]



	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C21D1/76, C21D9/4	6.	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl' C21D1/76, C21D6/0	0, C21D9/46	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称 WPI ELSEVIER	、調査に使用した用語)	-,
JOIS	•	•
C. 関連すると認められる文献		•
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連する	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y JP 10-72624 A (日新 1998. 03. 17, 0001-		1-3
(ファミリーなし)		
Y JP 2003-247787 A (中外炉工業株式会社)		1-3
2003.09.05,0006 &EP 1338659 A1		
		·
X C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの		
以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発り 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の19		
文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せ「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.01.2005	国際調査報告の発送日 25.1	. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 K		4 K 3,557
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3439		

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-158559 A (住友金属工業株式会社) 1999.06.15,特許請求の範囲,図面 (ファミリーなし)	1-3
Ÿ	JP 57-35620 A (オリエンタルエンデニアリング株式会社) 1982.02.26,発明の詳細な説明 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 53-110909 A (オリエンタルエンデニアリング株式会社) 1978.09.28,発明の詳細な説明 (ファミリーなし)	1-3